

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-163650

(P2001-163650A)

(43)公開日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 4 B 22/08		C 0 4 B 22/08	Z 2 D 0 5 5
22/06		22/06	A 4 G 0 1 2
			Z
22/10		22/10	
22/14		22/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-345145

(22)出願日 平成11年12月3日(1999.12.3)

(71)出願人 000000240

太平洋セメント株式会社

東京都千代田区西神田三丁目8番1号

(71)出願人 391005215

株式会社小野田

東京都江東区東陽4丁目1番13号

(72)発明者 松浦 茂

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋
セメント株式会社佐倉研究所内

(74)代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セメント用急結剤

(57)【要約】

【解決手段】 次の成分(A)～(D)：

(A) 1400℃未満の温度で焼成され、CaOが40～70重量％、Na₂Oが5～20重量％、Al₂O₃が20～50重量％の化学組成を有する結晶質のNa₂O-CaO-Al₂O₃系組成物：100重量部

(B) 非晶質アルミナ又は低結晶質アルミナ：1～30重量部

(C) アルミン酸アルカリ、炭酸アルカリ、硫酸アルカリ、石灰及び石膏から選ばれる無機塩類：5～200重量部

(D) 早期反応性を有しないブレン比表面積4000cm²/g以上の微粉末：20～100重量部
を混合してなるセメント用急結剤。

【効果】 高強度タイプのコンクリートを用いた吹き付けにおいて、急結剤添加直後の瞬結を抑制して吹き付けムラやポンプ詰まりを防止するとともに、速やかな硬化が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)～(D)：

- (A) 1400℃未満の温度で焼成され、CaOが40～70重量％、Na₂Oが5～20重量％、Al₂O₃が20～50重量％の化学組成を有する結晶質のNa₂O-CaO-Al₂O₃系組成物：100重量部
- (B) 非晶質アルミナ又は低結晶質アルミナ：1～30重量部
- (C) アルミン酸アルカリ、炭酸アルカリ、硫酸アルカリ、石灰及び石膏から選ばれる無機塩類：5～200重量部
- (D) 早期反応性を有しないブレン比表面積4000cm²/g以上の微粉末：20～100重量部
- を混合してなるセメント用急結剤。

【請求項2】 成分(A)が、1400℃未満の温度で焼成され、CaOが40～70重量％、Na₂Oが5～20重量％、Al₂O₃が20～50重量％の化学組成を有し、8CaO・Na₂O・3Al₂O₃を50重量％以上含む結晶質のNa₂O-CaO-Al₂O₃系組成物である請求項1記載のセメント用急結剤。

【請求項3】 成分(D)の微粉末が、炭酸カルシウム、石灰石微粉末、珪石微粉末及びシリカヒュームから選ばれるものである請求項1又は2記載のセメント用急結剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トンネル、橋脚等の工事における天井又は壁面へのセメントモルタルやコンクリートの吹き付けに際し、特にセメント富配合の高強度タイプのコンクリートを吹き付ける場合において、ポンプ圧送に支障を与えることなく、良好な吹き付け施工が可能なセメント用急結剤（以下、急結剤という）に関する。

【0002】

【従来の技術】水和活性に優れた混和材をセメントに混合することによって、セメントの硬化、凝結速度を調整することができ、これによりコンクリートやモルタルの初期強度を著しく高めたり、凝結時間を極端に短くすることができる。また、これを用いてトンネルの天井部、橋台下などの天板にコンクリートやモルタルを吹き付ける、いわゆる吹き付け工法が広く行われている。通常、このような用途に使用される急結剤としては、水ガラスを主体とするもの、アルカリ金属アルミン酸塩を主体とするもの、溶融アルミン酸カルシウムを主体とするもの等がある。

【0003】最近、吹き付けコンクリートによる一次覆工が検討されており、これに伴い吹き付けコンクリートの高品質化及び高強度化の要望が高まっている。しかし、このような要望に沿った高強度タイプのセメント富配合、低水セメント比のコンクリートは、従来のコンクリートに比べ粘性が高く、急結剤との反応性も大きい

め、これに従来のような瞬結性の急結剤を添加した場合、ポンプ圧送の抵抗性が増大し圧送コンクリートの脈動が発生することにより、吹き付けムラが頻発する等、良好な吹き付け施工を実施することが困難となる。そして最悪の場合にはポンプ詰まりを生じ、大きなトラブルになるという問題がある。特に、夏場の高温環境下においては、セメントと急結剤が一層激しく反応し、水和が促進されるため、より大きな問題となる。

【0004】一方、急結剤添加量を下げることにより、初期の瞬結性を和らげることは可能であるが、従来の急結剤を用いる限り、良好な吹き付け性状を得るための添加量は、現行の施工機械では安定した供給ができない範囲となることが指摘されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、特にセメント富配合、低水比のコンクリートを用いた高強度吹き付けにおいて、急結剤添加直後の瞬結（こわばり）を抑制することによりポンプ圧送時のトラブルを防止できるとともに、吹き付け後自重による剥落の余裕を与えることなく速やかに硬化させることができ、しかも高い初期強度及び長期強度を発現し、長期にわたり安定した強度が得られる急結剤を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは急結剤の成分について鋭意検討を行った結果、Na₂O-CaO-Al₂O₃系組成物を主成分とし、非晶質又は低結晶質アルミナ、特定の無機塩、及び早期反応性のない微粉末を組合わせて用いることにより、所期の性能を有する急結剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、次の成分(A)～(D)：

- (A) 1400℃未満の温度で焼成され、CaOが40～70重量％、Na₂Oが5～20重量％、Al₂O₃が20～50重量％の化学組成を有する結晶質のNa₂O-CaO-Al₂O₃系組成物：100重量部
- (B) 非晶質アルミナ又は低結晶質アルミナ：1～30重量部
- (C) アルミン酸アルカリ、炭酸アルカリ、硫酸アルカリ、石灰及び石膏から選ばれる無機塩類：5～200重量部
- (D) 早期反応性を有しないブレン比表面積4000cm²/g以上の微粉末：20～100重量部
- を混合してなるセメント用急結剤を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】成分(A)のNa₂O-CaO-Al₂O₃系組成物（以下「CNA組成物」と略称する）は、生石灰等のCaO源、アルミナ等のアルミニウム源、及びソーダ灰のNa₂O源の混合物を、電気炉等の適切な設備で焼成することに

より得られるが、焼成温度が高過ぎると Na_2O の揮散が高くなるため、必ずしも高い温度で焼成する必要はなく、焼成温度は 1400°C 未満、好ましくは $1200\sim 1350^\circ\text{C}$ である。

【0009】成分(A)としては、前記のような化学組成を有するものが好ましく、更に $8\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ を50重量%以上含む結晶質のものが好ましい。このような組成物は、CNA組成物の中で、最も高カルシウム含有の組成物であり、非常に水和活性に優れているものである。また、成分(A)には、微量成分として5重量%程度の SiO_2 、 K_2O 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等が含まれていてもよい。

【0010】成分(B)の非晶質又は低結晶質アルミナは、水又は水の存在下においてその他の急結剤成分及びセメントと速やかに反応するような活性の高い非晶質又は結晶度の低いアルミナ物質で、例えば活性アルミナ、水硬性アルミナ、 γ -アルミナ、ペーライトゲル等が挙げられる。 α -アルミナは結晶性が高いので含まれない。

【0011】このような非晶質又は低結晶質アルミナは、反応活性が高く、急結剤の成分として、モルタル・コンクリート中で水、あるいはその他の急結剤成分及びセメントと速やかに反応し、それ自体水和するとともに、カルシウム、硫黄成分などと結びついて、急結性を引き起こすエトリンガイト等の水和物の生成に極めて有効に寄与する。また、非晶質又は低結晶質アルミナの粉末度又は粒度も活性との関係から重要である。粉末度は、平均粒径 $0.5\sim 200\mu\text{m}$ 、特に $1\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、BE T比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

【0012】成分(B)の配合量は、成分(A)の100重量部に対し1～30重量部であり、2～20重量部が好ましい。1重量部未満ではその効果が十分に得られず、30重量部を超えると、急結剤添加直後の瞬結（こわばり）が大きくなり、ポンプ圧送の支障になるとともに、長期の強度発現性が低減する。

【0013】また、成分(C)の無機塩類は、急結剤をセメントに添加した際の硬化を補助的に促し急結性能あるいはその後の硬化促進を向上させるものであり、アルミン酸アルカリ、炭酸アルカリ、硫酸アルカリ、石灰及び石膏から選ばれ、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0014】成分(C)のうち、アルミン酸アルカリは、早期エトリンガイト生成のアルミニウム供給源となるとともに、急結性を補完的に付与し、特にアルミン酸ソーダが好ましい。炭酸アルカリは、急結性を付与する場合の補完的役割を果たし、炭酸リチウム、炭酸ソーダ、炭酸カリウム等が挙げられる。硫酸アルカリは、水に溶解して SO_4^{2-} イオン濃度を高め、CNA組成物の水和を穏やかに進行させることができ、これにより、初期のこわばりを抑制し、良好なポンプ圧送性を確保することができ

る。特に、硫酸ナトリウムが好ましい。また、石灰は生石灰及び消石灰が使用され、エトリンガイトの生成量及び生成速度を制御する役割を果たす。石膏は急結性をもたらす主要生成物であるエトリンガイトの SO_3 源となり、その生成量を調整する。

【0015】成分(C)の配合量は使用温度によって異なるが、成分(A)の100重量部に対し5～200重量部の範囲であり、80～160重量部が好ましい。

【0016】成分(D)の早期反応性を有しない微粉末は、成分(C)の無機塩類とは異なり、急結性をもたらす早期の反応にはほとんど寄与しないことが特徴である。成分(D)の配合量を変化させることにより急結剤の配合量を調整し、初期の急結性能を制御してこわばりの発生を防止し、良好なポンプ圧送性を得ることができる。また、微粉末の粒子を使用することにより、適度な粘性を付与することができ、吹き付けコンクリートの粘性による付着・保持性能向上に有効である。かかる微粉末としては、炭酸カルシウム、石灰石微粉末、及び珪石微粉末、シリカヒューム等の各種シリカ組成物などが挙げられるが、特に炭酸カルシウムが好ましい。成分(D)の微粉末の粒度は、平均粒径 $15\mu\text{m}$ 以下、特に $10\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、ブレーン比表面積が $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上、特に $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の炭酸カルシウム微粉末は、安価に入手可能であり性能的にも有効である。

【0017】成分(D)の配合量は、成分(A)の100重量部に対し、20～100重量部であり、30～80重量部が好ましい。20重量部未満では急結性能を適度に制御するには不十分であり、また100重量部を超えると逆に急結性が確保できなくなる。

【0018】本発明の急結剤は、通常、コンクリート又はモルタル中に、セメント100重量部に対して2～15重量部添加して使用され、特に、高強度吹き付けコンクリートへの適用が好適である。

【0019】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】実施例1

下記記載に従い、各種急結剤を製造し、その性能評価を行った。

【0021】〔使用した材料〕

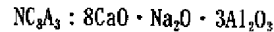
(A)CNA組成物

原料として、 CaO 源に炭酸カルシウム、アルミニウム源にアルミ灰、 Na_2O 源にソーダ灰を使用した。ロータリーキルンにて 1300°C で焼成した後、ボールミルで粉碎し、粉末度をブレーン比表面積で約 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ に調整して、表1に示す3種のCNA組成物を調製した。

【0022】

【表1】

	化学組成 (重量%)			NC ₃ A ₃ の含有量 (%)
	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	
CNA1	54	32	10	80
CNA2	50	34	12	75
CNA3	44	37	15	70



【0023】(B) アルミナ

非晶質又は低結晶質アルミナとして、水硬性アルミナ (Hy)、 γ -アルミナ (γ) を、結晶質アルミナとして、 α -アルミナ (α) を用いた。

【0024】(C) 無機塩類

アルミン酸アルカリとして工業製品であるアルミン酸ソーダ (AN) を、炭酸アルカリとして工業製品であるソーダ灰 (N) を、石灰として工業製品である消石灰 (CH) を、石膏 (G) としてブレン比表面積6000cm²/gの無水石膏を、硫酸アルカリとして工業製品である無水ボウ硝*

* (NS) を用いた。

【0025】(D) 微粉末

炭酸カルシウム (CC) としてブレン比表面積6000cm²/gの工業製品を、珪石微粉末 (Si) としてSiO₂含有量96重量%以上の伊豆特粉をブレン比表面積4500cm²/gに調整して使用した。

【0026】〔急結剤の配合組成〕上記材料を用い、常法に従って表2に示す各種急結剤を製造した。

【0027】

【表2】

	成分 (A)	配合割合 (重量部)								
		(A)	(B)	(C)						(D)
		CNA	アルミナ	AN	N	CH	G	NS	CC	Si
本発明品	1 CNA1	100	Hy 5	20	10	30	40	0	40	0
	2 CNA1	100	Hy 10	15	20	0	60	0	40	0
	3 CNA1	100	γ 10	20	10	40	0	6	80	0
	4 CNA2	100	γ 20	10	0	40	20	0	0	60
	5 CNA2	100	Hy 15	10	10	20	20	4	50	0
	6 CNA3	100	Hy 16	0	20	30	60	0	50	0
	7 CNA3	100	Hy 5	10	5	30	50	0	0	40
	8 CNA3	100	Hy 10	5	10	30	20	0	40	0
比較品	1 CNA1	100	0	10	10	40	40	0	60	0
	2 CNA1	100	α 10	10	0	30	60	0	50	0
	3 CNA1	100	Hy 50	10	10	20	30	0	0	40
	4 CNA1	100	Hy 10	15	5	40	40	0	0	0
	5 CNA2	100	Hy 10	0	20	20	30	0	140	0

Hy: 水硬性アルミナ, γ : γ -アルミナ, α : α -アルミナ,
AN: アルミン酸ソーダ, N: ソーダ灰, CH: 消石灰, G: 無水石膏,
NS: 無水ボウ硝, CC: 炭酸カルシウム, Si: 珪石微粉末

【0028】〔急結剤の評価方法〕急結剤の性能評価は、下記方法に従って、モルタルによるプロクター貫入試験、ポンプ圧送試験及びモルタル圧縮強度試験により行った。

【0029】(1) プロクター貫入試験

口径10cm、高さ16cmの円筒型ポリ容器に、セメント（早強ポルトランドセメント）500g、及びJIS標準砂500g（砂セメント比1）を量り取り、これに水200ml（水セメント比0.4）及び高性能減水剤NT-1000（（株）エヌエムビー製）をセメント100重量部に対して1.0重量部添加し、直径5cmの羽付ハンドドリルにて1200rpmの回転数で1分間混合した後、30分間練り置いた。これを1分間混練後、35g（セメント100重量部に対して7重量部）の急結剤を添加して5秒間攪拌し、次いでタッピングによりモルタル表面を平滑にした後、静置した。急結剤を添加した直後からの材齢1、2、3及び6分後におけるプロクター貫入抵抗値を測定した。

※【0030】(2) ポンプ圧送試験

ポンプ圧送性は、簡易モルタル吹き付け装置を使用して、モルタルのポンプ送りによる脈動の生じ具合により評価した。材料として、早強ポルトランドセメント、小笠産陸砂を使用して、水セメント比0.4、砂セメント比2に調整し、(1)と同様の高性能減水剤をセメント100重量部に対して1.0重量部添加したモルタルを作製した。このモルタルをポンプ圧送し、ノズル先端で急結剤をセメント100重量部に対して7重量部添加した。このときのポンプ圧送中の脈動を観察した。評価は、「脈動あり」を「×」、「やや脈動が見られる」を「△」、「脈動なし」を「○」とした。

【0031】(3) モルタル圧縮強度試験

本発明品の中で代表的な4種について、上記(1)と同じ配合のモルタルに対し、同量の急結剤を添加し、各材齢におけるモルタル圧縮強度を測定した。比較例として、急結剤無添加のモルタル（対照）の強度及び従来の急結

剤（株）小野田製、T-ROCK）を使用した場合（比較品6）の強度を測定した。なお、従来の急結剤を使用した配合では普通ポルトランドセメントを使用し、その配合比は、水セメント比0.6、砂セメント比2とし、急結剤の添加量はセメント100重量部に対して7重量部とした。

【0032】〔評価結果〕

(1) プロクター貫入試験及びポンプ圧送試験の評価結果を表3に示す。本発明品1～8はいずれもポンプ圧送性は良好であり、プロクター貫入抵抗値でみられる強度の促進も良好であった。一方、比較品1、2は、非晶質又は低結晶質アルミナを配合しない例であり、これは強度の促進が遅く好ましくない。比較品3は、非晶質又は低結晶質アルミナを多量に配合した例であり、ポンプ圧送性にやや脈動が見られるとともに、強度発現もやや低めの傾向であった。比較品4は微粉末を配合しない例であり、ポンプ圧送時に脈動が認められた。比較品5は微粉末の添加量が多すぎ、本発明の範囲を超える例であり、強度の増進が大きく遅れ、好ましくない。

【0033】

【表3】

		ポンプ 圧送性	プロクター貫入抵抗値 (N/mm ²)			
			1分	2分	3分	6分
本 発 明 品	1	○	0.2	1.8	2.4	4.1
	2	○	0.2	1.6	2.8	4.2
	3	○	0.2	1.5	2.3	3.9
	4	○	0.4	1.5	2.4	4.0
	5	○	0.3	1.4	2.5	4.0
	6	○	0.1	1.5	2.6	3.9
	7	○	0.2	1.7	2.4	3.8
	8	○	0.2	1.6	2.9	4.1
比 較 品	1	○	0	1.0	1.6	2.9
	2	○	0.2	0.9	1.4	2.6
	3	△	0.6	1.1	2.0	3.5
	4	×	0.7	1.2	2.1	3.6
	5	○	0	0.8	1.7	3.1

【0034】(2) 圧縮強度試験の結果を表4に示す。本発明品を使用した場合のモルタル圧縮強度は、従来タイプの急結剤（比較品6）を使用した場合に比べ、十分高い強度が得られており、また、急結剤無添加の場合に比べても、高い強度発現性を示した。また、非晶質又は低結晶質アルミナを多量に配合した比較品3では、28日の強度発現性が低下した。

【0035】

【表4】

	モルタル圧縮強度 (N/mm ²)	
	1日	28日
本発明品1	33.7	54.6
本発明品3	32.2	56.9
本発明品6	31.4	57.9
本発明品8	28.4	53.1
無添加(対照)	20.0	59.3
比較品3	25.3	41.5
比較品6	10.4	27.2

【0036】

【発明の効果】本発明の急結剤は、特に高強度タイプのコンクリートを用いた吹き付けにおいて、急結剤添加直後の瞬結（こわばり）を抑制することによりポンプ圧送時のトラブルを防止できるとともに、吹き付け後速やかに硬化させることができ、しかも高い初期強度及び安定した長期強度を発現するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 4 B 22/14

C 0 4 B 22/14

B

E 2 1 D 11/10

E 2 1 D 11/10

D

// C 0 4 B 103:12

C 0 4 B 103:12

(72)発明者 小川 洋二

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社佐倉研究所内

(72)発明者 結城 渡

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 株式会社小野田開発研究所内

(72)発明者 山本 盛男

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社佐倉研究所内

(72)発明者 西 和紀

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 株式会社小野田開発研究所内

F ターム(参考) 2D055 DB00 KA08
4G012 MB23 MB24 PB03 PB04 PB05
PB11 PC06

PAT-NO: JP02001163650A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001163650 A
TITLE: QUICK-SETTING AGENT FOR
CEMENT
PUBN-DATE: June 19, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUURA, SHIGERU	N/A
OGAWA, YOJI	N/A
YAMAMOTO, MORIO	N/A
YUKI, WATARU	N/A
NISHI, KAZUNORI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAIHEIYO CEMENT CORP	N/A
ONODA CO	N/A

APPL-NO: JP11345145
APPL-DATE: December 3, 1999

INT-CL (IPC): C04B022/08 , C04B022/06 ,
C04B022/10 , C04B022/14 ,
E21D011/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement quick-

setting agent which is capable of inhibiting flash setting immediately after addition of the quick-setting agent and thereby preventing nonuniformity in spraying or clogging in a pump from being caused and also enables rapid hardening, in concrete spraying work using high-strength concrete.

SOLUTION: This quick-setting agent is produced by mixing the following components (A) to (D) together: (A) 100 pts.wt. of a crystalline Na₂O-CaO-Al₂O₃ based composition which is subjected to heat treatment at <1,400°C and has a chemical composition consisting of 40-70 wt.% CaO, 5-20 wt.% Na₂O and 20-50 wt.% Al₂O₃; (B) 1-30 pts.wt. of amorphous alumina or low-crystallinity alumina; (C) 5-200 pts.wt. of any of inorganic salts selected from alkali aluminate, alkali carbonate, alkali sulfate, lime and gypsum; and (D) 20-100 pts.wt. of a fine powder having a $\geq 4,000$ cm²/g Blaine specific surface area and no early reactivity.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO